云　南　植　物　研　究　2005, 27 (6): 691～694
Acta Botanica Yunnanica

藏药黑蕊虎耳草的化学成分

左国营[1,2], 张志军[1], 陈丽蓉[1], 徐筱杰[1]
(1 北京大学化学与分子工程学院, 北京　100871; 2 成都军区昆明总医院, 云南 昆明　650032)

摘要: 从黑蕊虎耳草 (*Saxifraga melanocentra*) 地上部分的乙醇提取物中分离得到10个化合物, 通过波谱分析并与有关对照品比较, 将其结构鉴定为山奈酚 (1), 槲皮素 (2), 山奈酚-3-*O*-β-D-葡萄糖苷 (黄芪苷) (3), 槲皮素-3-*O*-β-D-葡萄糖苷 (4), 山奈酚-3-*O*-芦丁糖苷 (5), 芦丁 (6), 2″-*O*-没食子酰芦丁 (7), 岩白菜素 (8), 没食子酸 (9) 和没食子酸甲酯 (10), 除化合物2、6、8和10外, 其余6个化合物均为首次从虎耳草属植物中得到。这些成分的鉴定为该植物的药效学研究提供了新的化学依据。
关键词: 黑蕊虎耳草; 黄酮; 岩白菜素
中图分类号: Q 946　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 0253-2700(2005)06-0691-04

Chemical Constituents of Tibetan Herbal Medicine *Saxifraga melanocentra*

ZUO Guo-Ying[1,2], ZHANG Zhi-Jun[1], CHEN Li-Rong[1], XU Xiao-Jie[1**]
(1 *College of Chemistry and Molecular Engineering*, *Peking University*, Beijing 100871, China;
2 *Kunming Genernal Hospital*, Kunming 650032, China)

Abstract: From the aerial parts of *Saxifraga melanocentra*, ten compounds were isolated and identified with spectral analysis and compared with authentic samples as kaermpferol (1), quercetin (2), kaempferol-3-*O*-β-D-glucoside (3), quercetin-3-*O*-β-D-glucoside (4), kaempferol-3-rutinoside (5), rutin (6), 2″-*O*-galloylrutin (7), bergenin (8), gallic acid (9) and methyl gallate (10). Six compounds were found from the plant for the first time with the exception of 2, 6, 8 and 10. These results provided new chemical evidences for the bioactive investigation of this plant.
Key words: *Saxifraga melanocentra*; Flavonoid; Bergenin

藏药黑蕊虎耳草 (*Saxifraga melanocentra*) 系虎耳草科 (Saxifragaceae) 虎耳草属多年生草本植物 (藏名: 贞色达俄), 生于海拔2 800～4 600 m之灌丛、草甸及石隙中, 在青海、甘肃、云南, 四川西部各县均有分布。本种以地上部分入药, 性甘、温, 用于补血、散淤、治眼疾, 为常用上品 (罗鹏和田淑琴, 1997)。我国有虎耳草属植物190余种, 多数

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20375002)
通讯联系人　To whom correspondence should be addressed. 电话: 010-62757456; E-mail: xiaojxu@chem.pku.edu.cn
收稿日期: 2005-04-07, 2005-05-23 接受发表
作者简介: 左国营 (1963-) 男, 博士, 主要研究方向为植物药活性成分与新药开发。

分布于青藏高原地区。我国汉族地区及日本所用原植物均为虎耳草（*Saxifraga stolonifera* (L.) Meerb.）一种，该植物始载于明朝李时珍《本草纲目》，为常用中草药。前人曾从虎耳草中分离得到过岩白菜素、槲皮素、芦丁、没食子酸、没食子酸果糖酯、绿原酸（chlorogenic acid）、儿茶素类以及脂肪酸等化学成分（罗厚蔚等，1988；Yasuo 等，1995；Taneyama 等，1983，1992；Isabelle 等，1999，2000），迄今尚未见有关黑蕊虎耳草化学成分的报道。为阐明其化学成分和生物学活性之间的关系，我们首次对黑蕊虎耳草的化学成分进行了系统研究，从中分离并鉴定了岩白菜素等 10 个化学成分，本文报道这些成分的分离和鉴定。

将黑蕊虎耳草地上部分 80% 乙醇提取物的乙酸乙酯和正丁醇部分反复用硅胶、聚酰胺柱层析进行分离纯化，得到已知化合物 1～10。即山奈酚（kaermpferol，1），槲皮素（quercetin，2），山奈酚-3-*O*-β-D-葡萄糖苷（黄芪苷）（kaempferol-3-*O*-β-D-glucoside，astragalin，3），槲皮素-3-*O*-β-D-葡萄糖苷（quercetin-3-*O*-β-D-glucoside 4），山奈酚-3-*O*-芦丁糖苷（kaermpferol-3-rutinoside，5），芦丁（rutin，6），2″-*O*-没食子酰芦丁（2″-*O*-galloylrutin，7），岩白菜素（bergenin，8）没食子酸（gallic acid，9）和没食子酸甲酯（methyl gallate，10）。通过波谱分析和文献数据及相关标准品的对照，确定了这些化合物的结构，化合物 1，3，4，5，7 和 10 首次从该植物中得到。该植物含有较多的岩白菜素和芦丁类成分，可作为这两种成分的资源植物。

实验部分

^{1}H 和 ^{13}C NMR 谱由 Bruker AM-400 核磁共振仪测定，TMS 为内标；质谱分别用 ZAB-HS 有机质谱仪（测 EIMS）和 Mariner 生物质谱工作站（测 ESIMS）测定；IR 谱用 Nicolet magna-IR750 红外光谱仪测定（KBr 压片）；旋光谱用 Perkin Elmer-LC341 旋光仪测定。层析用材料：硅胶（H，10～40 μm，青岛海洋化工厂），聚酰胺薄膜和聚酰胺粉（100～200 μm，浙江省台州市路桥四甲生化塑料厂）；薄层层析对照品（除岩白菜素购自中国药品生物制品检定所外，其余为 Sigma 公司提供）。原料药材购自青海藏药研究所，凭证标本由该所收藏。薄层层析用溶剂系统氯仿 - 甲醇 - 甲酸 = 10∶1∶0.05（1）；乙酸乙酯 - 甲醇 - 水 = 120∶13∶10（2）、77∶13∶10（3）；正丁醇 - 乙酸 - 水 = 4∶1∶5（上层，4），斑点检测用 10% $FeCl_3$ 乙醇溶液显色和紫外灯下观察荧光。

样品（950 g）粉碎，用 4 000 ml 80% 乙醇室温下浸渍提取 3 次，合并浸提液减压蒸去溶剂后，所得浸膏（205 g）依次用石油醚（200 ml×5）、氯仿（200 ml×6）、乙酸乙酯（300 ml×6）和正丁醇（250 ml×6）萃取，分别将萃取液减压蒸干各得萃取物 16、3、24 和 45g。分别将乙酸乙酯和正丁醇部分行硅胶柱层析分离，用乙酸乙酯∶乙醇∶水 10∶1∶0～10∶2∶2 梯度洗脱，TLC 检测，合并，得组分 A-E，其中 B 部分继续反复通过硅胶柱（乙酸乙酯∶甲醇∶水 10∶1∶0～7∶1.5∶1）分离得到 1，2（45 mg，90 mg）和 8～11（2 300 mg，170 mg，40 mg，30 mg）；D 部分反复用聚酰胺（乙酸乙酯∶甲醇∶水 120∶13∶5～77∶13∶10）分离得到 3～7（20 mg，25 mg，60 mg，3 150 mg，55 mg）。

山奈酚（kaempferol，1），$C_{15}H_{10}O_6$，黄色无定形（EtOAc-MeOH）。EIMS *m z*（%）：286 $[M]^+$（100），258（12），229（11），153（15），93（10）；IR ν_{max} cm^{-1}：3315（OH），1656，1604（C = O），1560，1493（aromatic-H），1365，1303，1278，1210，1174（aromatic C-O）；^{1}H NMR（DMSO-d_6，TMS，400 MHz）和 ^{13}C NMR（CD_3OD，TMS，100 MHz）与文献一致（Markham 等，1978）。薄层色谱与山奈酚对照品一致。

槲皮素（quercetin，2），$C_{15}H_{10}O_7$，黄色无定形（EtOAc-MeOH）。EIMS *m z*（%）：302 $[M]^+$（100），

229 (11)，137 (12)，121 (28)，93 (10)；^{1}H NMR (DMSO-d_6，TMS，400 MHz) **和**^{13}C NMR (CD$_3$OD，TMS，100 MHz) **与文献一致** (Markham 等，1978)。**薄层色谱与槲皮素对照品一致。**

山奈酚-3-*O*-β-D-**葡萄糖苷** (kaempferol-3-*O*-β-D-glucopyranoside，3)，$C_{21}H_{20}O_{11}$，**黄色晶体**，mp 210～211℃ (MeOH)；$[\alpha]_D^{20}$：-16.0°(*c*，0.4，MeOH)。EIMS *m z* (%)：286 (100，**苷配基**)，258 (10)，229 (8)，121 (16)，93 (6)，73 (12)，60 (32)。ESIMS：447.0 [M-1]$^-$；IR ν_{max} cm^{-1}：3346 (OH)，2897 (CH$_2$)，1656，1606 (C=O)，1502，1455 (aromatic-H)，1363，1181 (aromatic C-O)，840 (C-H)。^{1}H NMR (CD$_3$OD，TMS，400 MHz) **和**^{13}C NMR (CD$_3$OD，TMS，100 MHz) **与文献一致** (Markham 等，1978)。

槲皮素-3-*O*-β-D-**葡萄糖苷** (quercetin-3-*O*-β-D-glucopyranoside，4)，$C_{21}H_{20}O_{12}$，**黄色针晶**，mp 228～230℃ (MeOH)。$[\alpha]_D^{20}$：-18.4°(*c*，0.4，**吡啶**)，EIMS *m z* (%)：302 (100，**苷配基**)，229 (8)，121 (15)，93 (6)；ESIMS：463.0 [M-1]$^-$；IR ν_{max} cm^{-1}：3318 (OH)，1656 (C=O)，1560，1493 (aromatic-H)，1368，1303，1276，1210，1170 (aromatic C-O)；^{1}H NMR (CD$_3$OD，TMS，400 MHz) **和**^{13}C NMR (CD$_3$OD，TMS，100 MHz) **与文献一致** (Markham 等，1978)。

山奈酚-3-*O*-**芦丁糖苷** (kaempferol-3-*O*-β-D-rutinoside，5)，$C_{27}H_{30}O_{15}$，**黄色无定形**，mp 186～188℃ (MeOH)。$[\alpha]_D^{20}$：-62.2°(*c*，0.5，**吡啶**)，EIMS *m z* (%)：286 (100，**苷配基**)，43 (38)，121 (32)；ESIMS：593.1 [M-1]$^-$。IR ν_{max} cm^{-1}：3375 (OH)，2923 (CH$_2$)，1655，1608 (C=O)，1507，1448 (aromatic-H)，1361，1178 (aromatic C-O)，840，810 (C-H)；^{1}H NMR (CD$_3$OD，TMS，400 MHz) **和**^{13}C NMR (CD$_3$OD，TMS，100 MHz) **与文献一致** (Markham 等，1978)。

芦丁 (rutin，6)，$C_{27}H_{30}O_{16}$，**黄色无定形**，mp 189～190℃ (MeOH)；$[\alpha]_D^{20}$：+8.9°(*c*，0.5，EtOH)。EIMS *m z* (%)：302 [M]$^+$ (100，**苷配基**)，286 (38)，274 (10)；ESIMS：609.2 [M-1]$^-$；IR ν_{max} cm^{-1}：3396 (OH)，2932 (CH$_2$)，1655，1607 (C=O)，1506，1448 (aromatic-H)，1304，1203 (aromatic C-O)，811 (C-H)。^{1}H NMR (CD$_3$OD，TMS，400 MHz) **和**^{13}C NMR (CD$_3$OD，TMS，100 MHz) **与文献一致** (Markham 等，1978)。**薄层色谱与芦丁对照品一致。**

2″-*O*-**没食子酰芦丁** (2″-*O*-galloylrutin，7)，$C_{34}H_{34}O_{20}$，**黄色晶体**，mp 210～211℃ (MeOH)；$[\alpha]_D^{20}$：-84.0°(*c*，0.18，MeOH)。EIMS *m z* (%)：302 (100，**苷配基**)，170 (72，**没食子酰基**)，153 (84，**没食子酰基**)；ESIMS：761.3 [M-1]$^-$。IR ν_{max} cm^{-1}：3404 (OH)，2979，2935 (CH$_2$)，1702，1654，1608 (C=O)，1505，1449 (aromatic-H)，1357，1308，1200 (aromatic C-O)，813，763 (C-H)。**上述数据和**^{1}H NMR (CD$_3$OD，TMS，400 MHz)，^{13}C NMR (CD$_3$OD，TMS，100 MHz) **与文献值一致** (Ahn 等，1996)。

岩白菜素 (bergenin，8)，$C_{34}H_{34}O_{20}$，**无色棱柱状晶体**，mp 139～140℃ (CHCl$_3$-MeOH)，$[\alpha]_D^{20}$：-33.1°(*c*，0.49，EtOH)；EIMS *m z* (%)：328 (38)，208 (100)，180 (26)，152 (22)，137 (11)，121 (10)，93 (9)；ESIMS：326.9 [M-1]$^-$。IR ν_{max} cm^{-1}：3424，3390，3250 (OH)，2896，2853 (CH$_2$)，1704 (C=O)，1614，1528 (aromatic)，1 349，1235 (aromatic C-O)，862 (C-H)。^{1}H NMR (400 MHz，CD$_3$OD，TMS)：δ 3.43～4.08 [6H，H-2′～H-5′，H-6′ (CH$_2$)]，4.93 (1H，d，*J*=10.5，H-1′)，7.07 (1H，s，H-6)；^{13}C NMR (100 MHz，CD$_3$OD，TMS)：119.4s (C-1)，117.3s (C-2)，149.4s (C-3)，142.3s (C-4)，152.3s (C-5)，111.0d (C-6)，165.8s (C-7)，74.2d (C-1′)，75.6d (C-2′)，81.4d (C-3′)，71.9d (C-4′)，83.0d (C-5′)，62.6t (C-6′)，60.9q (<u>Me</u>O)。**上述数据与文献值一致** (Taneyama 等，1983)。**薄层色谱与岩白菜素对照品一致。**

没食子酸 (gallic acid，9)，**无色针晶**，EIMS *m z* (%)：170 (M$^+$，100)，153 (100)，126 (38)，97 (20)，44 (40)；^{1}H NMR (CD$_3$OD，TMS，400 MHz)：δ 6.97 (2H，s)；^{13}C NMR (CD$_3$OD，TMS，100 MHz)：δ 109.8 (C-2，6)，120.7 (C-1)，137.2 (C-4)，145.0 (C-3，5)，165.3 (-COO)。**薄层色谱与没食子酸对照品一致**，FeCl$_3$ **试剂显蓝色。**

没食子酸甲酯 (methyl gallate, 10), **类白色粉末** ($CHCl_3$-MeOH), **对** $FeCl_3$ **试剂显蓝色。**ESIMS *m z* 183 ($[M-1]^-$)。EIMS *m z*: 184 (M^+, 87), 153 ($C_7H_5O_4$, 100), 125 ($C_8H_7O_2$, 39), 107 ($C_6H_3O_2$, 7), 97 (4), 79 (18), 55 (C_2O_2, 1)。^1H NMR (CD_3OD, TMS, 400 MHz): δ 6.81 (2H, s), 3.74 (3H, s); ^{13}C NMR (CD_3OD, TMS, 100 MHz): δ 52.7 (OCH_3), 110.2 (C-2, 6), 120.8 (C-1), 138.1 (C-4), 145.0 (C-3, 5), 169.3 (-COO) 。**上述数据与文献值一致** (**丁岗等**, 2001)。

致谢 波谱数据由北京大学分析测试中心测定。

〔参 考 文 献〕

罗厚蔚, 吴葆金, 陈节庵等, 1988. **虎耳草有效成分的研究** [J]. **中国药科大学学报**, 19 (12): 1—3

罗鹏, 田淑琴, 1997. **川西北藏族民间药用虎耳草属植物调查** [J]. **中国民族民间医药杂志**, (2): 32—34

Ahn BT, Oh KJ, Ro JS, *et al*, 1996. A New Flavonoid from *Euphorbia ebracteolata* [J]. *Planta Medica*, 62: 383—384

Ding G (**丁岗**), Liu YZ (**刘延泽**), Song MP (**宋毛平**), *et al*, Polyphenols from *Terminalia chebula* [J]. *Journal of China Pharmaceutical University* (**中国药科大学学报**), 32 (3): 193—196

Isabelle C, Andrew M, Kurt H, 1999. A new gallic acid fructose ester from *Saxifraga stellaris* [J]. *Phytochemistry*, 50 (1): 151—154

Isabelle C, Andrew M, Kurt H, 2000. New phenolic radical scavengers from *Saxifraga cuneifolia* [J]. *Pharm Biol*, 38 (3): 222—228

Markham KR, Temal B, Stanley R, *et al*, 1978, Carbon-13 NMR studies of flavonoids-III [J]. *Tetrahedron*, 34 (9): 1389—1397

Taneyama M, Yoshida S, Michio K, *et al*, 1983. Isolation of Norbergenin from *Saxifraga stolonifera* [J]. *Phytochemistry*, 22 (4): 1053—1054

Taneyama M, 1992. Studies on C-glycosides in higher plants. IV. Intracellular distribution of bergenin and related compounds in *Saxifraga stolonifera* leaves [J]. *Bot Mag*, 105: 565—571

Yasuo A, Atsuko K, Shinobu F, *et al*, 1995. Isolation of antioxidative compounds from *Saxifraga stolonifera* [J]. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, 42 (12): 1027—1030

* *

〔上接 690 页〕

〔参 考 文 献〕

国家药典委员会, 2005. **中华人民共和国药典** [M]. **北京**: **化学工业出版社**, 10—11

Li HZ, Teng RW, Yang CR, 2001. A novel hexanordammarane glycoside from the roots of *Panax notoginseng* [J]. *Chinese Chemical Letters*, 129 (1): 59—62

Ma WG, Masanori M, Malterud KE, *et al*, 1999. Saponins from the roots of *Panax notoginseng* [J]. *Phytochemistry*, 52 (6): 1133—1139

Zhao P (**赵平**), Liu YQ (**刘玉清**), Yang CR (**杨崇仁**), 1993. Minor constituents from the roots of *Panax notoginseng* (1) [J]. *Acta Bot Yunnan* (**云南植物研究**), 15 (4): 409—412

Zhao P, Liu YQ, Yang CR, 1996. Minor dammarane saponins from *Panax notoginseng* [J]. *Phytochemistry*, 41 (5): 1419—1422